



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월26일
 (11) 등록번호 10-0904967
 (24) 등록일자 2009년06월22일

(51) Int. Cl.

C10M 143/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7003028
 (22) 출원일자 2004년02월27일
 심사청구일자 2007년08월10일
 번역문제출일자 2004년02월27일
 (65) 공개번호 10-2004-0047800
 (43) 공개일자 2004년06월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2002/027529
 국제출원일자 2002년08월29일
 (87) 국제공개번호 WO 2003/020856
 국제공개일자 2003년03월13일

(30) 우선권주장

60/316,455 2001년08월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US5688887 A*
 WO200121675 A1
 EP0268214 A
 US5087788 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

웰 인터내셔널 리씨취 마트샤피지 비.브이.

네델란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐
반 바일란드틀란 30

(72) 발명자

송웨이

미국77025텍사스주휴스턴브롬프턴7315
아파트먼트242B

해일맨월리엄제이

미국77002텍사스주휴스턴라퀸타레인14826

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 박형달

(54) 폴리-알파 올레핀의 합성 방법 및 그의 용도

(57) 요 약

올레핀의 1종 이상의 올리고머는 단일 부위 촉매의 존재에서 제조된다. 바람직하게는, 올레핀은 α -올레핀이고, 올리고머는 폴리-알파-올레핀 (PAO)이다. 제도된 PAO는 이성질체화로 인한 3차 수소가 완전히 또는 실질적으로 없다. 결과적으로, PAO는 향상된 생분해성, 향상된 항산화성 및/또는 비교적 높은 점도 지수를 갖는다. PAO는 윤활제의 성분과 같은 많은 유용한 적용성을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

알파-올레핀의 하나 이상의 수소화된 올리고머를 포함하는 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물로서, 상기 올리고머는 10,000 이하의 분자량을 가지며 실질적인 위치 규칙성 구조를 그 특징으로 하고, 이성질체화로부터 수득한 3차 수소가 실질적으로 없으며, 상기 알파-올레핀을 R이 히드로카르빌 기인 화학식 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 로 나타내고, 상기 올리고머가 2량체를 포함하는 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물.

청구항 2

제 1 항의 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물을 포함하는 윤활제.

청구항 3

하기를 포함하는 수소화된 폴리-알파-올레핀의 제조 방법:

단일 부위 촉매의 존재에서 올레핀 단량체를 접촉시키고 (여기서, 상기 올레핀 단량체를 R이 히드로카르빌 기인 화학식 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 로 나타냄);

10,000 이하의 분자량을 갖고 2량체를 포함하는 실질적인 위치 규칙성 올리고머를 제조하기 위해 올레핀 단량체의 올리고머화를 수행하고 (여기서, 올리고머는 이성질체화로부터 수득한 3차 수소가 실질적으로 없음);

수소화 조건하에서 수소와 올리고머를 접촉시켜 수소화된 폴리-알파-올레핀을 제조하고;

수소화된 폴리-알파-올레핀을 회수함.

청구항 4

제 2항의 윤활제의 제조 방법으로서, 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물을 1종 이상의 윤활 첨가제와 혼합하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 올리고머의 분자량이 9,000 이하인 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 올리고머의 분자량이 7,000 이하인 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 올리고머의 분자량이 5,000 이하인 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 올리고머의 분자량이 3,000 이하인 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물.

청구항 9

제 4 항에 있어서, 1종 이상의 올리고머가 단일 부위 촉매의 존재하에 중합되는 방법.

청구항 10

제 3 항에 있어서, 단일 부위 촉매가 메탈로센 촉매인 방법.

청구항 11

제 3 항에 있어서, 단일 부위 촉매가 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 포함하는 방법.

청구항 12

제 3 항에 있어서, 올레핀 단량체를 지방족 올레핀, 방향족 올레핀 및 고리 모양 올레핀으로 이루어진 군으로부

터 선택하는 방법.

청구항 13

제 3 항에 있어서, 올레핀 단량체가 알파-올레핀인 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 알파-올레핀이 1-프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 또는 1-에이코센인 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 올리고머가 이성질체화로 인한 3차 수소가 완전히 없는 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 올리고머가 추가적으로 3량체, 4량체, 5량체, 다량체 올리고머, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 올리고머가 완전히 포화된 수소화된 폴리-알파-올레핀 조성물.

명세서

기술 분야

<1>

본 발명은 폴리-알파 올레핀 올리고머 및 그와 같은 올리고머의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 윤활제용 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2>

합성 탄화수소는 자동차, 항공기 및 공업적 적용의 윤활 성분으로서 사용되었다. 자동차 산업에서, 윤활 오일은 엔진 오일, 브레이크유, 및 윤활 그리스를 포함한다. 자동차의 엔진 오일은 2행정 오일, 4행정 오일 및 기어 오일을 포함한다. 항공기 산업에서, 윤활 오일은 터빈 오일, 피스톤 엔진 오일, 유압유 및 윤활 그리스를 포함한다. 공업적 적용에서, 윤활 오일은 가스 터빈 오일, 기어 오일, 베어링 및 순환 오일, 압축기 오일, 유압 오일, 금속 작업 유체, 열전달 및 절연 오일, 및 윤활 그리스로서 이용된다.

<3>

폴리- α -올레핀 (PAO; 폴리알파올레핀)은 윤활 기재 오일로서 사용되었던 합성 탄화수소이다. PAO는 저온에서의 우수한 유동성, 비교적 높은 열적 및 산화 안정성, 고온에서의 낮은 증발 손실, 높은 점도 지수, 우수한 마찰 작용, 우수한 가수분해 안정성 및 우수한 내침식성을 갖는다. PAO는 독성이 없고 광물유 및 에스테르와 혼화성이 있다. 결과적으로, PAO는 엔진 오일, 압축기 오일, 유압 오일, 기어 오일, 및 그리스에 사용하기에 적합하다. 그러나, 최근까지 특징적인 PAO는 산화 안정성, 생분해성 및 부가적인 혼화성을 제한했다. 따라서, 고성능 기어 오일 및 빠른 생분해성 오일로서 사용하기에 적합할 수가 없다. 구조적으로, PAO는 때때로 산화하기 쉬운 3차 수소를 포함한다. 따라서, 합성 탄화수소의 내산화성을 향상시키기 위해 3차 수소의 존재를 최소화하는 것이 요망된다.

<4>

현재, PAO는 에틸렌으로부터 유래한 선형 α -올레핀으로부터 2단계 반응 순서로 합성된다. 제1 단계는 비교적 저분자량의 폴리머인 올리고머의 혼합물의 합성이다. 이러한 제1 단계는 물, 알코올 또는 약한 카르복실산과 같은 양성자성 촉매와 함께 보론 트리플루오라이드 촉매를 사용함으로써 촉진된다. 그러나, 보론 트리플루오라이드 촉매작용은 올리고머화 공정 동안에 과량의 골격 분지화를 일으키는 것이 관찰되었다. 골격 분지화의 양의 증가는 산화하기 쉬운 분자 중 3차 수소의 수의 증가와 직접적으로 관련되고, 따라서 윤활제로 사용될 때 열등한 안정성을 나타낸다. 제조 공정의 제2 단계는 불포화 올리고머의 수소화를 수반한다.

<5>

제품 성능의 증가된 요구로 인해, 비교적 더욱 안정한 PAO 및 이로부터 제조된 윤활제에 대한 요구가 있다. 실질적으로 추가적인 3차 수소가 올리고머화 동안에 도입되지 않는 공정으로 제조된 PAO는 산화가 덜 용이하고, 선행기술에 현재 공지된 분지화 PAO 보다 더 큰 안정성을 갖는다. 이하, 이러한 유형의 PAO를 비

(非) 이성질체화 올리고머라 한다.

<6> **발명의 요약**

<7> 본 발명의 하나의 구현예에서, 실질적으로 두미(head to tail) 분자 구조로 이루어진 올레핀 단량체의 반복 단위를 포함하는 비이성질체화 올리고머를 제공하는데, 여기서, 올리고머는 분자량 약 10,000 이하를 가지며, 단일 부위 촉매의 존재에서 제조된다.

<8> 본 발명의 하나의 구현예에서, 올레핀 단량체는 지방족 올레핀, 방향족 올레핀, 및 고리모양 올레핀으로 구성된 군으로부터 선택된다. 본 발명의 지방족 올레핀은 α -올레핀일 수 있다.

<9> 본 발명의 하나의 구현예에서, 올리고머는 이성질체화로 인해 형성된 3차 수소, 즉 3개의 탄소에 직접 부착된 탄소에 부착된 수소가 실질적으로 없다.

<10> 본 발명의 하나의 구현예에서, 올리고머는 향상된 산화 안정성 및 생분해성을 나타낸다.

<11> 또 다른 구현예에서, 올리고머는 촉매량 (0.1 ~ 5 중량%) 의 수소화 촉매의 존재에서 수소 가스와의 반응으로 수소화된다.

<12> 본 발명의 하나의 구현예에서, 올리고머는 2량체, 3량체, 4량체, 5량체, 다량체 올리고머 또는 이의 혼합물일 수 있다.

<13> 본 발명의 하나의 구현예에서, 불포화, 예컨대 올리고머의 이중결합은 극성 기, 에스테르 기, 폴리에테르 기, 세제 등을 함유하는 부분의 첨가로 인해 관능화될 수 있다.

<14> 본 발명의 구현예로 수득한 폴리알파올레핀은 약 0.1 중량% ~ 약 99 중량% 의 양으로 윤활 오일을 제형하기 위해 수소화될 수 있다. 이 윤활 오일은 또한 다양한 기능을 제공하는데 필요한 양으로 수많은 종래의 첨가제를 함유할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<19> 하기에서, 단어 "약" 또는 "대략" 이 관련되어 사용된 여부와 관계없이 명세서 있는 모든 수는 대략적인 값이다. 1%, 2%, 5% 까지, 또는, 때때로 10 ~ 20%에서 변할 수 있다. 하한 R^L 및 상한 R^U 의 수의 범위가 나타나 있을 때는 언제나, 범위 내의 임의의 수 R 은 구체적으로 나타난다: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$, 여기서, k 는 1%씩 증가로 1% ~ 100%의 변화 값이고, 즉, k 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% ~ 100%이다. 더욱이, 상기에서 정의한 바와 같이 2개의 수 R 로 정의되는 임의의 수의 범위는 또한 구체적으로 나타낸다.

<20> 본 발명의 구현예는 실질적으로 두미 (head to tail) 분자 구조로 이루어진 올레핀 단량체의 반복 단위를 포함하는 비이성질체화 올리고머를 제공하는데, 여기서, 올리고머는 분자량 약 10,000 이하를 가지며, 단일 부위 촉매의 존재에서 제조된다. 올리고머의 분자량은 분자량 약 3,000 ~ 약 10,000의 범위일 수 있다. 올리고머의 분자량은 바람직하게는 약 9,000 이하, 약 7,000 이하, 또는 약 5,000 이하일 수 있다.

<21> 본 명세서에 사용된 용어 "위치 규칙성"은 두미(head to tail) 분자 구조로 이루어진 올레핀 단량체의 반복 단위를 포함하는 올리고머를 말한다. 본 명세서의 올리고머는 실질적으로 위치 규칙성, 즉 실질적으로 헤드-투-헤드(head-to-head) 및 테일-투-테일(tail-to-tail) 배치가 없다. 본 발명의 어떤 구현예에서, 올리고머는 $\geq 60\%$ 위치 규칙성을 나타낸다. 본 발명의 어떤 구현예에서, 올리고머는 $\geq 70\%$ 위치 규칙성을 나타낸다. 본 발명의 어떤 구현예는 $\geq 80\%$ 위치 규칙성을 나타낸다. 본 발명의 바람직한 구현예는 $\geq 90\%$ 위치 규칙성을 나타낸다. 본 발명의 어떤 구현예에서, 올리고머의 특징은 위치 규칙성 약 95-100%이다. 올리고머의 위치 규칙성은 핵자기 공명 분광학으로 측정될 수 있다.

<22> 본 명세서의 용어 "폴리- α -올레핀"은 α -올레핀의 올리고머화로 제조한 탄화수소를 말한다. 통상, 적합한 α -올레핀은 하기 식으로 나타난다:

<23> $\text{CH}_2 = \text{CHR}$

<24> 여기서, R 은 임의 히드로카르빌 기, 예컨대 알킬, 아릴, 또는 아르알킬일 수 있다. 바람직한 α -올레핀의 어떤 특정 예는 하기를 포함하지만 그에 한정되는 것은 아니다: 1-프로펜 (프로필렌), 1-부텐, 1-瘟텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-

에이코센, 4-메틸-1-펜텐, 5-메틸-1-노넨, 3-메틸-1-펜텐, 3,5,5-트리메틸-1-헥센 및 비닐시클로헥센. 스티렌 및 p-메틸스티렌이 바람직한 스티렌성 올레핀이다. 또 다른 바람직한 부류의 α -올레핀은 선형 α -올레핀이다. 전형적으로, 동일한 유형의 단량체는 올리고머화 반응에 사용되지만, 필요하다면, 2종 이상의 단량체의 혼합물을 사용할 수도 있다.

<25> 본 명세서의 용어 "단일 부위" 촉매는 각 촉매 분자에 대해 단지 하나의 촉매 부위를 갖는 촉매를 말한다. 이는 올레핀 중합에 대해 촉매 분자 당 다수의 촉매 부위를 갖는 종래의 지글러-나타 촉매와는 반대이다. 단일 부위 촉매의 한 부류는 메탈로센 촉매이다. 단일 부위 촉매의 또 다른 부류는 구속된 기하 촉매이다. 구속된 기하 촉매는 U.S. 특허 No. 5,064,802, No. 5,132,380, No. 5,703,187, No. 6,034,021, EP 0 468 651, EP 0 514 828, WO 93/19104, 및 WO 95/00526에 기재되어 있고, 이들 모두는 전체가 참고로 본 명세서에 포함되어 있다. 메탈로센 촉매는 U.S. 특허 No. 5,044,438; No. 5,057,475; No. 5,096,867; 및 No. 5,324,800에 기재되어 있고, 이들 모두는 전체가 참고로 본 명세서에 포함되어 있다. 구속된 기하 촉매는 메탈로센 촉매로서 고려될 수 있고, 모두는 때때로 선행기술에서 단일 부위 촉매로 불린다는 것을 주목한다. 그와 같은 촉매계는 바람직하게는 (a) 원소 주기율표 IVb 족의 전이금속의 화합물인 메탈로센 화합물 및 (b) 알루미늄산의 배합물을 포함한다. 다른 단일 부위 촉매는 예를 들어 U.S. 특허 No. 5,866,663; 5,880,241; 5,886,224; 5,891,963; 5,892,101; 6,034,259; 6,140,439; 및 6,015,767에 기재되어 있다. 모든 상기 특허의 명세서는 전체가 참고로 본 명세서에 포함된다.

<26> 본 발명의 하나의 구현예에서, 올레핀 단량체는 지방족 올레핀, 방향족 올레핀, 또는 고리모양 올레핀으로부터 선택될 수 있다. 지방족 올레핀은 α -올레핀이다. 적합한 α -올레핀은 하기를 포함할 수 있지만, 그에 한정되는 것은 아니다: 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 또는 1-에이코센. 본 발명의 태양예에서, 올리고머는 1종의 올레핀 단량체를 사용하여 합성된다. 본 발명의 또 다른 태양에서, 올리고머는 1종 이상의 상이한 종의 올레핀 단량체를 사용하여 합성된다.

<27> 본 발명의 하나의 구현예에서, 올리고머는 이성질체화로 인해 형성된 3차 수소, 즉 3개의 탄소에 직접 부착된 탄소에 부착된 수소가 실질적으로 없다. 올리고머화 공정의 결과로서 첨가된 3차 수소가 실질적으로 없는 올리고머는 본 명세서에서는 비이성질체화 올리고머라 한다. 본 발명의 어떤 구현예에서, 올리고머는 이성질체화의 결과인 3차 수소가 완전히 없다. 용어 "비이성질체화 올리고머"는 이성질체화가 일부 제한된 정도로 일어나는 공정에서 만들어진 올리고머를 제외하지 않는다. 바람직하게는, 이성질체화는 올리고머화 동안에 일어나지 않는다. 그 자체로, PAO는 바람직하게는 균일하고, 두미(head-to-tail) 구조, 향상된 생분해성, 높은 점도 지수 및/또는 더 나은 산화 안정성을 그 특징으로 한다.

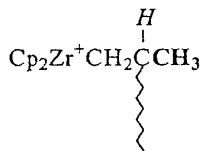
<28> 본 발명의 하나의 구현예에서, 이성질체화로 인한 것을 포함하지 않는 3차 수소의 수는 하기의 식으로 계산된다. 올리고머화 반응 동안의 이성질체화는 식에 의해 계산된 것 보다 많은 3차 수소의 총수를 제공한다. 따라서, 용어 "이성질체화로 인한 3차 수소가 실질적으로 없다"는 3차 수소의 수는 하기 식으로 계산된 것과 동일하거나 실질적으로 동일하다는 것을 의미한다.

<29> 올리고머화 반응 중 수소의 부재에서, 올리고머 중 3차 수소 (t-H)의 수는 하기이다:

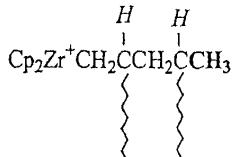
$$\text{TH} = A * N + (N-1)$$

<31> 여기서, TH는 올리고머 중 t-H의 총수이고, A는 단량체 중 t-H의 수이고, N은 올리고머 중 반복 단위의 수이다. 따라서, 2량체에서 N=2; 3량체에서 N=3 등. 예를 들어, 단량체가 데센 ($C_{10}H_{20}$), A=0이면; 2량체에서 TH는 1; 3량체에서는 2; 4량체에서는 3 등이다. 단량체가 4-메틸-1-펜텐, A=1이면; 2량체에서 TH는 3; 3량체에서는 5; 4량체에서는 7 등이다.

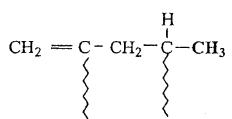
<32> 예시적인 예: 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드/메틸알루미늄산 (Cp_2ZrCl_2/MAO) 촉매계로서 데센 올리고머를 사용하는 것은 데센을 올리고머화하기 위해 사용된다. MAO는 Cp_2ZrCl_2 와 반응하여 $Cp_2Zr^+CH_3$ 활성을 촉매로 형성한다. $Cp_2Zr^+CH_3$ 는 Zr^+ 및 CH_3 사이에서 데센 단량체의 삽입을 일으켜서 하기 종을 형성한다:



<34> CH_3 는 더 많은 단량체의 삽입에 관계없이 사슬의 말단에 머무른다. 데센 단량체의 제2 삽입 후에, 하기가 된다:

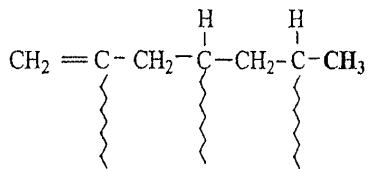


<36> 사슬 성장을 종결하기 위한 H 의 β 제거의 결과, 올리고머 사슬의 하나의 말단 상에 이중결합이 형성된다. 따라서, 사슬 종결 후에, 데센 2량체는 (수소화 전에) 하기 구조를 가질 것이다:



<38> 2량체는 하나의 t-H 를 갖는다.

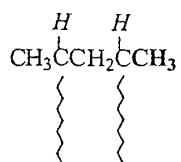
<39> 데센 3량체는 하기와 같은 구조를 갖는다:



<41> 3량체는 2개의 t-H 를 갖는다.

<42> 단량체 자체가 4-메틸-1-펜텐 중 t-H 를 함유할 때, TH 는 A*N (올리고머의 측쇄 중 t-H 의 기부) 및 N-1 의 합이어야 한다.

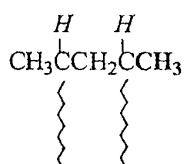
<43> 추가적인 수소화 단계가 올리고머에 적용될 때, 사슬 말단의 이중결합은 포화되고 2량체의 구조는 하기:



<45> 가 되며, 수소화 올리고머의 식은 $\text{TH}=\text{A}*\text{N}+\text{N}$ 이다.

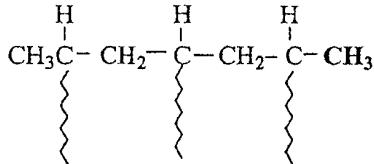
<46> 수소가 올리고머화 반응 동안에 사용될 때, 식은 $\text{TH}=\text{A}*\text{N}+\text{N}$ 이다.

<47> 올리고머화 단계 중 수소의 존재에서, 대부분의 올리고머 생성물은, 심지어 추가의 수소화 단계가 적용되어 올리고머를 처리하기 전에, 포화된다. β 제거는 훨씬 덜 중요하게 된다. 따라서, 이러한 조건 하에 형성된 2량체는 하기 구조를 갖는다:



<49> 2량체는 2개의 t-H 를 갖는다.

<50> 3량체는 하기와 같은 구조를 갖는다:



<51>

3량체는 3개의 t-H 를 갖는다.

<52>

본 발명의 하나의 구현예에서, 올리고머는 향상된 산화 안정성 및 생분해성을 나타낸다.

<53>

또 다른 구현예에서, 올리고머는 촉매량(0.1 ~ 5 중량%) 의 수소화 촉매의 존재에서 수소 가스와의 반응으로 수소화된다. 적합한 수소화 촉매의 예는 원소주기율표 VIII족 금속, 예컨대, 철, 코발트, 니켈, 로듐, 팔라듐 및 백금이다. 이들 촉매는 바람직한 구현예로 알루미나, 실리카겔 또는 활성 탄소 상에서 침적된다. 이들 촉매 중에서, 팔라듐 및 니켈이 바람직하다. 활성 탄소 상의 팔라듐 및 규조토 상의 니켈이 특히 바람직하다. 본 발명의 하나의 구현예로, 합성된 올리고머는 일부 불포화를 갖는다. 불포화는 주로 비닐리텐 기의 형태이다. 본 발명의 또 다른 구현예로, 합성된 올리고머는 포화된다. 본 발명의 태양에서, 올리고머는 불포화된 올리고머로서 합성되고, 그 다음, 포화된 올리고머를 생성하기 위해 수소화된다.

<54>

본 발명의 구현예에서, 올리고머는 2량체, 3량체, 4량체, 5량체, 다량체 올리고머, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 태양에서, 올리고머는 (올리고머화 반응 중 수소의 부재에서) "TH" 3차 수소를 포함하고, 여기서 $TH = A*N+(N-1)$, 여기서, TH 는 올리고머 중 3차 수소의 총수이고, A 는 단량체 중 3차 수소의 수이고, N 은 올리고머 중 반복 단위의 수이다. 수소의 존재에서, 올리고머 중 3차 수소의 수는 $TH = A*N+N$ 로서 계산된다.

<55>

본 발명의 하나의 구현예에서, 불포화, 예컨대 올리고머의 이중결합은 극성 기, 에스테르 기, 폴리에테르 기, 세제 등을 함유하는 부분의 첨가에 의해 관능화될 수 있다. 더욱 구체적으로, 바람직한 관능성 화합물은 하기를 포함한다: 비닐 플루오라이드, 비닐 클로라이드, 비닐 브로마이드, 비닐 요오다이드, 비닐 아세테이트, C_1-C_{20} 알코올의 아크릴레이트 에스테르, 비닐 캐톤, 비닐 아민, 비닐 아미드, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 비닐 옥사졸, 비닐 티아졸, 및 비닐 에테르. 더욱 바람직한 단량체는 비닐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, 비닐 브로마이드, 비닐 요오다이드, 비닐 아세테이트, 메틸 아크릴레이트 메틸 비닐 에테르 및 이소부틸 비닐 에테르를 포함한다. 본 발명의 구현예에서, 1개 이상의 작용기, 예컨대 히드록시, 카르복실산, 아민, 카르복실산 에스테르, 페놀산 에스테르, 카르복실산 아미드, 포스페이트, 술폰아미드, 및 티오포스페이트를 함유하는 화합물을 또한 사용할 수 있다. 불포화 부분을 관능화할 수 있는 어떤 공지된 또는 공지되지 않은 화학을 적용하여 불포화 올리고머를 관능화할 수 있다.

<56>

본 발명의 구현예는 또한 알파-올레핀의 1개 이상의 올리고머를 포함하는 폴리-알파-올레핀 조성물을 제공하고, 올리고머는 분자량 약 10,000 이하를 가지며, 이성질체화로 인한 3차 수소가 실질적으로 없는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 구현예에 따라 수득한 PAO 는 약 0.1 중량% ~ 약 99 중량% 의 양으로 윤활 오일을 제형하기 위해 수소화될 수 있다. 윤활 오일은 또한 다양한 기능을 제공하는데 필요한 양으로 수많은 종래의 첨가제를 함유할 수 있다. 이들 첨가제는 하기를 포함하지만, 그에 한정되는 것은 아니다: 무회(無灰) 분산제, 금속 또는 과염기화 금속 세정 첨가제, 마모 방지 첨가제, 점도 지수 향상제, 산화방지제, 먼지 억제제, 유동점 강화제, 마찰 감소 첨가제 등.

<57>

적합한 무회 분산제는 폴리알케닐 또는 봉산염화 폴리알케닐 숙신이미드 (여기서, 알케닐 기는 C_3-C_4 올레핀에서 유래함) 를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니고, 특히 폴리이소부테닐은 수평균분자량 약 5,000 ~ 7,090 을 갖는다. 다른 공지된 분산제는 탄화수소 치환된 숙신산 무수물, 예를 들어 폴리이소부테닐 숙신산 무수물의 오일용해성 폴리올 에스테르, 및 탄화수소 치환 숙신산 무수물 및 2치환된 아미노 알코올에서 유래한 오일용해성 옥사졸린 및 락톤 옥사졸린 분산제를 포함한다. 윤활 오일은 전형적으로 약 0.5 ~ 약 5 중량% 의 무회 분산제를 함유한다.

<58>

적합한 금속 세정 첨가제는 선행기술에 공지되어 있고 1종 이상의 과염기화 오일용해성 칼슘, 마그네슘 및 바륨 폐네이트, 황화 폐네이트, 및 술폰네이트 (특히 총염기 수 약 80 ~ 300 을 갖는 톨루엔 술폰산 또는 $C_{16}-C_{50}$ 알킬 치환 벤젠의 술폰네이트) 를 포함할 수 있다. 이들 과염기화 물질은 유일한 금속 세정 첨가제로서, 또는

중성 형태로 동일한 첨가제와 조합하여 사용될 수 있지만, 전체 금속 세정 첨가제는 상기의 총 염기 수로 표시된 바와 같이 염기도를 가져야 한다. 바람직하게는, 과염기화 마그네슘 황화 페네이트 및 중성 칼슘 황화 페네이트 (이는 C₉ 또는 C₁₂ 알킬 페놀로부터 수득함)의 혼합물이 약 3 ~ 6 중량%의 양으로 제공된다.

<60> 적합한 마모방지 첨가제는 총탄소수 5 이상의 오일용해성 아연 디히드로카르빌디티오포스페이트를 포함하지만, 이에 한정되지는 않고, 전형적으로 약 1 ~ 6 중량%의 양으로 사용된다.

<61> 적합한 점도 지수 향상제, 또는 점도 개질제는 올레핀 폴리머, 예컨대 폴리부텐, 수소화 폴리머 및 스티렌과 이소프렌 및/또는 부타디엔의 공중합체 및 삼원중합체, 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 중합체, 알킬 메타아크릴레이트와 N-비닐 피롤리돈 또는 디메틸아미노알킬 메타크릴레이트와의 공중합체, 에틸렌 및 프로필렌과 활성 단량체, 예컨대 알코올 또는 알킬렌 폴리아민과 추가로 반응될 수 있는 말레산 무수물과의 후그라프트된 폴리머, 알코올 및 아민과 후반응된 스티렌-말레산 무수물 폴리머 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들은 공지된 제형 기술에 따라 마감 오일에서 원하는 점도 범위를 제공하기 위해 필요에 따라 사용된다.

<62> 적합한 산화 억제제의 예는 힌더드 (hindered) 페놀, 예컨대 2,6-디-3차-부틸-파라크레졸, 아민 황화 페놀 및 알킬 페노티아존을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 통상, 윤활 오일은 유효성에 따라 약 0.01 ~ 3 중량%의 산화 억제제를 함유할 수 있다. 향상된 내산화성 및 악취 억제를 위해, 약 5 중량% 이하의 산화방지제가 상기 제형에 포함되어야 함이 관찰되었다. 그와 같은 부틸화 히드록시톨루엔 ("BHT"), 또는 디-t-부틸-p-크레졸의 하나의 적합한 예는 Rhein Chemie 및 PMC Specialties 를 포함하는 많은 공급자에 의해 시판된다. 다른 적합한 예는 Irganox L-64 (Ciba Gigy Corp)이다.

<63> 먼지 억제제는 소량, 예컨대 약 0.1 ~ 1 중량%로 사용될 수 있고, 적합한 먼지 억제제는 C₉-C₃₀ 지방족 숙신산 또는 무수물, 예컨대 도데세닐 숙신산 무수물로 예시된다. 발포방지제는 전형적으로 약 0.01 ~ 1 중량%의 양으로 존재하는 폴리실록산 실리콘 폴리머를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<64> 유동점 강하제는 윤활 점도의 대부분 광유 베이스스톡(basestock)에 대해 통상 약 0.01 ~ 약 10.0 중량%, 더욱 전형적으로 약 0.1 ~ 약 1 중량%의 양으로 사용된다. 윤활 오일 조성물에 통상 사용되는 예시적인 유동점 강하제는 n-알킬 메타크릴레이트 및 n-알킬 아크릴레이트의 중합체 및 공중합체, 디-n-알킬 푸마레이트 및 비닐 아세테이트의 공중합체, α-올레핀 공중합체, 알킬화 나프탈렌, α-올레핀 및 스티렌 및/또는 알킬 스티렌의 공중합체 또는 삼원중합체, 스티렌 디알킬 말레산 공중합체 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<65> 참고로 본 명세서에 완전히 포함되어 있는 U.S. 특허 No. 6,245,719에서 논의된 바와 같이, 다양한 첨가제를 사용하여 자동차, 항공기 및 공업적 적용에 사용된 윤활제의 내구성 및 산화 안정성을 향상시키는데 사용될 수 있다. 이들 첨가제는 고형 불순물을 응집하기 위한 칼슘 페네이트, 마그네슘 솔포네이트 및 알케닐 숙신이미드, 무회 분산제, 금속 세제 등의 배합물, 황 함유 페놀 유도체 등의 산화 억제제, 산화 억제제 등, 또는 이의 혼합물을 포함한다.

<66> 상기에 추가하여, 본 발명의 다른 구현예는 비이성질체화 올리고머의 제조 방법을 제공하는데, 이 방법은 하기 를 포함한다: 단일 부위 촉매의 존재에서 올레핀 단량체의 반복 단위를 접촉시킴; 및 실질적인 두미 문자 구조로 이루어진 비이성질체화 올리고머를 제조하기 위해 올레핀 단량체의 올리고머화를 수행함; 상기비이성질체화 올리고머는 문자량 약 10,000 이하를 가진다. 올리고머의 문자량은 약 3,000 ~ 약 10,000의 범위일 수 있다. 올리고머의 문자량은 바람직하게는 약 9,000 이하, 약 7,000 이하, 또는 약 5,000 이하일 수 있다. 상기 방법은 이성질체화가 비교적 거의 일어나지 않는, 올레핀 단량체의 올리고머화를 포함하고, 그 결과, 생성물 문자 중 분자 (즉, 3차 수소) 가 거의 없다. 올리고머의 문자량은 합성 온도, 촉매 농도의 조절, 또는 합성 중 수소의 사용을 통해 억제될 수 있다.

<67> 올레핀 단량체의 올리고머화를 일으킬 수 있는 어떤 촉매는 본 발명의 구현예에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 선택된 촉매는 반응 동안에 올레핀 단량체 (예를 들어, α-올레핀)의 이성질체화의 발생을 최소화할 수 있다. 적합한 촉매는 단일 부위 촉매 (메탈로센 촉매 및 구속된 기하 촉매 모두), 및 이의 변형물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 촉매는 올레핀 중합에 대해 어떤 공지된 및 현재 공지되지 않은 촉매를 포함한다. 본 명세서에 사용된 용어 "촉매"는 촉매계를 형성하기 위해, 활성 조촉매와 함께 사용된 금속 함유 화합물을 의미하는 것으로 이해한다. 본 명세서에 사용된 촉매는 통상 조촉매의 부재, 또는 다른 활성 기술로 촉매적으로 비활성이다. 그러나, 적합한 촉매는 조촉매없이 촉매적으로 전혀 비활성이지 않고, 따라서 활성화를 필요로 한다.

- <68> 상기에서 언급한 바와 같이, 적합한 촉매계는 바람직하게는 (a) 원소 주기율표 IVb 족의 전이금속의 화합물인 메탈로센 화합물 및 (b) 알루미녹산의 배합물을 포함할 수 있다. 그와 같은 메탈로센 화합물은 바람직하게는 알킬, 알케닐, 아릴, 알릴아릴, 아릴알킬 또는 벤조 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 최대수의 수소와 함께 플루오레닐, 시클로펜타디에닐 또는 인데닐을 포함하는 군으로부터 선택된 1개 또는 2개의 합토(hapto) n^5 리간드를 갖는 3가 및 4가 금속이다. 2개의 n^5 리간드가 있을 때, C_1-C_4 알킬렌, R_2Si , R_4Si_2 , $R_2Si-O-Si-R_2$, R_2Ge , R_2P , R_2N (여기서, R은 수소, 알킬 또는 아릴 라디칼임) 을 포함하는 군으로부터 선택된 다리결합 기에 의해 연결되거나, 2개의 n^5 리간드가 연결되지 않는 상기 리간드는 동일하거나 상이할 수 있다. 비(非)합토(hapto) 리간드는 할로겐 또는 R이고, 4가 또는 3가 전이금속에 대해 각각 1개 또는 2개의 리간드가 있다.
- <69> 단지 1개의 합토 n^5 리간드가 있는 경우에, R 또는 벤조 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 최대수의 수소와 함께 플루오레닐, 시클로펜타디에닐 또는 인데닐을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 전이금속은 +4 및 +3 산화 상태로 3개 또는 2개의 비(非)합토(hapto) 리간드를 각각 가질 것이다. 합토 리간드의 하나의 수소는 C_1-C_4 알킬렌, R_2Si , R_4Si_2 에 의해 n^5 고리에 연결된 기 NR , NR_2 , PR , PR_2 로부터 선택된 헤테로원자 부분으로 치환될 수 있다. 비(非)합토(hapto) 리간드의 적합한 수는 배위결합 NR_2 또는 PR_2 의 경우에 4가 금속에 대해 3개이고 3가 금속에 대해 1개 미만이다. 이를 수는 공유결합 NR 또는 PR 부분의 경우에 1 만큼 감소된다.
- <70> 티타늄 화합물의 비제한적인 예는 하기를 포함한다: 비스(시클로펜타디에닐) 디메틸티타늄, 비스(시클로펜타디에닐) 디이소프로필티타늄, 비스(시클로펜타디에닐) 메틸티타늄 모노클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 에틸티타늄 모노클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 이소프로필티타늄 모노클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 티타늄 디클로라이드, 디메틸실릴렌 ($1-n^5-2,3,4,5,-$ 테트라메틸펜타디에닐) (t -부틸아미도) 티타늄 디클로라이드, 2-디메틸 아미노에틸- n^5 -시클로펜타디에닐 티타늄 디클로라이드.
- <71> 지르코늄 화합물의 비제한적인 예는 하기를 포함한다: 비스(이소프로필시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 디메틸지르코늄, 비스(시클로펜타디에닐) 디에틸지르코늄, 비스(메틸시클로펜타디에닐) 디이소프로필지르코늄, 비스(시클로펜타디에닐) 메틸지르코늄 모노클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 에틸지르코늄 모노클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 디메틸 지르코늄, rac-에틸렌 비스($1-n^5$ -인데닐) 지르코늄 디클로라이드, rac-에틸렌 비스($1-n^5$ -인데닐) 디메틸 지르코늄, rac-에틸렌 비스($1-n^5-4,5,6,7$ -테트라하이드로인데닐) 지르코늄 디클로라이드 및 이소프로필리덴-($1-n^5$ -시클로펜타디에닐) ($9-n^5$ -플루오로닐) 지르코늄 디클로라이드.
- <72> 하프늄 화합물의 비제한적인 예는 하기를 포함한다: 비스(시클로펜타디에닐) 디메틸하프늄, 비스(시클로펜타디에닐) 메틸하프늄 모노클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 하프늄 디클로라이드, 및 rac-에틸렌 비스($1-n^5$ -인데닐)하프늄 디클로라이드.
- <73> 본 발명의 촉매에 유용한 알루미녹산 조촉매는 고리모양 화합물인 일반 식 $(R-Al-O)_n$, 및 선형 화합물인 $R(R-Al-O-O)_nAlR_2$ 로 대표되는 중합성 알루미늄 화합물이다. 상기 식에서, R은 C_1-C_5 알킬 기, 예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 펜틸이고, n은 1 ~ 약 20의 정수이다. 가장 바람직하게는, R은 메틸이고, n은 약 4이다. 일반적으로, 알루미녹산의, 예를 들어 알루미늄 트리메틸 및 물로부터의 제조시에, 선형 및 고리 모양 화합물의 혼합물을 얻는다.
- <74> 원소 주기율표 IVb족의 전이금속의 화합물을 포함하는 촉매의 부분은, 올리고머화 반응에서 전이금속의 화합물을 포함하는 촉매의 농도로서, 예를 들어 $10^{-8} \sim 1$ mole/l, 바람직하게는 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mole/l 일 수 있다. 사용된 알루미녹산의 부분은, 올리고머화 반응 중 알루미늄 원자의 농도로서, 예를 들어 $10^{-4} \sim 10$ mole/l, 바람직하게는 $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ mole/l 일 수 있다. 올리고머화 반응계 중 알루미늄 원자 : 전이금속의 비는 예를 들어 $25 \sim 10^6$, 바람직하게는 $50 \sim 10^4$ 의 범위일 수 있다. 올리고머의 분자량은 수소를 사용하고/하거나 올리고머화 온도를 조절하거나, 단량체 및 촉매 농도를 변화시켜서 억제될 수 있다.

<75> 상기 명세서는 본 발명에 사용하기 위한 바람직한 촉매를 나타내지만, 동등한 촉매 및 조합은 또한 올레핀 올리고머화를 일으키기 위해 사용될 수 있다.

<76> 본 발명의 구현예에서 올리고머화 반응은 용매의 부재 또는 탄화수소 용매에서 수행될 수 있다. 상기 목적에 적합한 탄화수소 용매의 예는 하기이다: 지방족 탄화수소, 예컨대 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데센 및 옥타데칸; 지환족 탄화수소, 예컨대 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산 및 시클로옥탄; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 툴루엔 및 자일렌; 및 석유 분획, 예컨대 가솔린, 등유, 윤활 베이스스톡 및 경유. 개시 올레핀 또는 PAO 자체는 탄화수소 매질로서 작용될 수 있다. 이들 탄화수소 매질 중에서, 방향족 탄화수소 및 개시 올레핀은 바람직하게는 본 발명의 공정에 사용될 수 있다.

<77> 본 발명의 공정의 제1 단계에서의 올리고머화 온도는 예를 들어 약 0 °C ~ 약 200 °C, 바람직하게는 약 20 °C ~ 약 120 °C 일 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 사용된 단일 부위 촉매는 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 포함하는 메탈로센계 촉매이다.

<78> 상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 구현예에 따른 올리고머는 예컨대 이중 결합의 존재와 같은 일정 수준의 불포화를 가질 수 있다. 불포화 결합은 수소화 반응에서 수소화될 수 있다. 수소화 반응은 용매의 존재 또는 부재에서 수행될 수 있다. 용매는 단지 체적을 증가시키기 위해 필요하다. 적합한 용매의 예는 다음과 같다: 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 시클로옥탄 방향족 탄화수소, 예컨대 툴루엔, 자일렌 또는 벤젠. 수소화 반응의 온도는 예를 들어 약 150 °C ~ 약 500 °C, 바람직하게는 약 250 °C ~ 약 350 °C 일 수 있다. 수소화 반응 압력은 예를 들어 250 ~ 1000 psig 수소의 범위일 수 있다. 그 다음, 수소화 올리고머 생성물은 종래의 절차로 회수된다. 수소화 생성물에서, 올리고머화 단계에서 형성된 이중 결합은 수소화되고, 그 결과, 올리고머는 개별적인 생성물 형태이다. 수소화 올리고머는 불수소화 올리고머와 동일한 방식으로 사용될 수 있다.

<79> 하기의 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않고 본 발명을 단지 예시하기 위한 것이다.

실시예 1

<80> 자석 교반 바가 구비된 120 ml 의 압력 반응 병을 철저히 진공으로 만든 다음, 아르곤으로 퍼지했다. 그 다음, 병에 10 ml 의 건조 툴루엔 (칼륨 상에서 중류됨) 및 10 ml 의 1-테트라데센 (5A 분자체 상에서 건조됨)를 충전했다. 40 °C 에서, 4 ml 의 3.3 M 메틸알루미녹산의 툴루엔 용액을 반응 병에 첨가하고, 15분 동안 교반했다. 그 다음, 4 ml 의 6.2×10^{-3} M 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드의 툴루엔 용액을 병에 주입하여 반응을 개시했다. 반응계의 온도는 ±1 °C 범위 내로 일정한 온도 배스(bath)로 조절되었다. 1 시간 후에, 50 ml 의 10% HCl 수용액을 병에 첨가하여 반응물을 급랭시키고, 수득한 혼합물을 2시간 동안 교반했다. 그 다음, 유기층을 분리하고, 또한 50 ml 의 탈이온수로 2회 세정했다. 그 다음, 툴루엔 용매를 로타 증발기 상에서 유기층으로부터 회수했다. 고온 모의 중류 (ASTM D2887, Modified)에 의한 생성 혼합물의 분석 결과, 올리고머의 수율은 66 % 이었다. 올리고머는 약 42% 의 2량체, 26% 의 3량체, 15% 의 4량체, 8% 의 5량체 및 9% 의 다량체 올리고머를 함유했다.

실시예 2

<81> 절차는 본질적으로 실시예 1 과 동일하지만, 반응을 60 °C 에서 수행했다. 올리고머 수율은 86% 였다. 올리고머는 약 60% 의 2량체, 23% 의 3량체, 8% 의 4량체, 4% 의 5량체 및 5% 의 다량체 올리고머를 함유했다.

실시예 3

<82> 절차는 본질적으로 실시예 1 과 동일하지만, 반응을 60 °C 에서 수행했고, 2 ml 의 3.3 M 메틸알루미녹산의 툴루엔 용액을 사용했다. 올리고머 수율은 87% 였다. 올리고머는 약 68% 의 2량체, 20% 의 3량체, 7% 의 4량체, 3% 의 5량체 및 2% 의 다량체 올리고머를 함유했다.

실시예 4

<83> 절차는 본질적으로 실시예 1 과 동일하지만, 반응을 70 °C 에서 수행했고, 2 ml 의 3.3 M 메틸알루미녹산의 툴루엔 용액을 사용했다. 올리고머 수율은 89% 였다. 올리고머는 약 71% 의 2량체, 19% 의 3량체, 7% 의 4량체, 1% 의 5량체 및 2% 의 다량체 올리고머를 함유했다.

실시예 5

<89> 절차는 본질적으로 실시예 1 과 동일하지만, 반응을 70 °C에서 수행했고, 1 ml의 3.3 M 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액을 사용했다. 올리고머 수율은 88% 였다. 올리고머는 약 78%의 2량체, 15%의 3량체, 5%의 4량체, 1%의 5량체 및 1%의 다량체 올리고머를 함유했다.

실시예 6

<91> 절차는 본질적으로 실시예 1 과 동일하지만, 개시 단량체는 1-테트라데센 대신에 1-데센이었고, 반응을 60 °C에서 수행했고, 2 ml의 3.3 M 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액을 사용했다. 올리고머 수율은 94% 였다. 올리고머는 약 60%의 2량체, 23%의 3량체, 9%의 4량체, 3%의 5량체 및 5%의 다량체 올리고머를 함유했다.

실시예 7

<93> 절차는 본질적으로 실시예 1 과 동일하지만, 개시 단량체는 1-테트라데센 대신에 1-데센이었고, 반응을 60 °C에서 수행했고, 1 ml의 3.3 M 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액을 사용했다. 올리고머 수율은 95% 였다. 올리고머는 약 71%의 2량체, 19%의 3량체, 6%의 4량체, 2%의 5량체 및 2%의 다량체 올리고머를 함유했다.

실시예 8

<95> 자석 교반 바가 구비된 500 ml의 압력 반응 병을 철저히 진공으로 만든 다음, 아르곤으로 펴지했다. 그 다음, 병에 50 ml의 건조 톤루엔(칼륨 상에서 증류됨) 및 100 ml의 1-데센(5A 분자체 상에서 건조됨)를 충전했다. 50 °C에서, 20 ml의 3.3 M 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액을 반응 병에 첨가하고, 20분 동안 교반했다. 그 다음, 4 ml의 0.049 M 비스(이소프로필시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드의 톤루엔 용액을 병에 주입하여 반응을 개시했다. 반응계의 온도는 ±1 °C 범위 내로 일정한 온도 배스(bath)로 조절되었다. 1시간 후에, 100 ml의 10% HCl 수용액을 병에 첨가하여 반응물을 급랭시키고, 수득한 혼합물을 2시간 동안 교반했다. 그 다음, 유기층을 분리하고, 또한 150 ml의 탈이온수로 2회 세정했다. 그 다음, 톤루엔 용매를 로타 증발기 상에서 유기층으로부터 회수했다. 고온 모의 증류(ASTM D2887, Modified)에 의한 생성 혼합물의 분석 결과, 올리고머의 수율은 96% 이었다. 올리고머 혼합물은 약 43%의 2량체, 24%의 3량체, 11%의 4량체, 5%의 5량체 및 17%의 다량체 올리고머를 함유했다(도1).

<96> 올리고머 혼합물을 수소화한 다음, 진공 증류로 분류했다. 89%의 2량체, 7%의 3량체, 및 4%의 다량체 올리고머를 함유하는 분획(Fraction E8-I)을 수집하고, 특성을 부여했다(도2). 이 분획의 점도 특성의 측정 결과, 100 °C에서의 동점도(KV100) 1.8 cSt, 40 °C에서의 동점도(KV40) 5.3 cSt 및 점도 지수(VI) 138.9 이었다. PDSC 유도 시간은 44.2분으로 기록되었다. 비교해 보면, KV100 1.8 cSt, KV40 5.7 cSt 및 VI 94.1를 갖는 상표명 Durasyn 162으로 British Petroleum(BP)로부터 수득한, 시판되고 있는 폴리-알파올레핀의 측정 결과, PDSC 유도 시간은 27.3분이었다. Durasyn 162의 측정 결과, 85%의 2량체 및 15%의 3량체를 함유했다(도3). 신규 혼합 폴리-알파올레핀의 높은 VI 및 긴 PDSC 유도 시간(더 나은 산화 안정성) 모두는 동등한 점도의 시판되고 있는 폴리-알파올레핀 제품 보다 실질적으로 더 높은 직선성을 갖는다는 것을 나타낸다.

실시예 9

<98> 실시예 8에서 합성된 올리고머 혼합물의 다른 분획(Fraction E8-II)은 86%의 3량체, 10%의 4량체, 및 4%의 다량체 올리고머를 함유한다. 측정 결과, KV100 3.6 cSt, KV40 14.8 cSt, VI 129.7 및 PDSC 유도 시간 31.4분을 갖는다. 비교해 보면, KV100 4.0 cSt, KV40 17.6 cSt 및 VI 126를 갖는 상표명 Durasyn 164으로 British Petroleum(BP)로부터 수득한, 다른 시판되고 있는 폴리-알파올레핀의 측정 결과, PDSC 유도 시간은 27.4분이었다.

실시예 10

<100> 자석 교반 바가 구비된 1000 ml의 압력 반응 병을 철저히 진공으로 만든 다음, 아르곤으로 펴지했다. 그 다음, 병에 100 ml의 건조 톤루엔(칼륨 상에서 증류됨) 및 150 ml의 1-테트라데센(5A 분자체 상에서 건조됨)를 충전했다. 70 °C에서, 15 ml의 3.3 M 메틸알루미녹산의 톤루엔 용액을 반응 병에 첨가하고, 20분 동안 교반했다. 그 다음, 8 ml의 0.051 M 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드의 톤루엔 용액을 병에 주입하여 반응을 개시했다. 반응계의 온도는 ±1 °C 범위 내로 일정한 온도 배스(bath)로 조절되었다. 1시간 후에, 300 ml의 10% HCl 수용액을 병에 첨가하여 반응물을 급랭시키고, 수득한 혼합물을 2시간 동안 교반했다. 그 다음, 유기층을 분리하고, 또한 300 ml의 탈이온수로 2회 세정했다. 그 다음, 톤루엔 용매를 로타 증발기 상에서 유기층으로부터 회수했다. 고온 모의 증류(ASTM D2887, Modified)에 의한 생성 혼합물의

분석 결과, 올리고머의 수율은 86 % 이었다. 올리고머 혼합물은 약 85% 의 2량체, 10% 의 3량체, 3% 의 4량체 및 1% 의 다량체 올리고머를 함유했다.

<101> 올리고머 혼합물을 수소화한 다음, 진공 증류로 분류했다. 45% 의 2량체, 42% 의 3량체, 10 % 의 4량체 및 3% 의 다량체 올리고머를 함유하는 분획 (Fraction E10-I) 을 수집하고, 또한 특성을 부여했다. 이 분획의 점도 특성의 측정 결과, 동점도 KV100 5.1 cSt, KV40 21.8 cSt 및 VI 175 이었다. PDSC 유도 시간은 44.6분으로 기록되었다. 비교해 보면, KV100 5.9 cSt, KV40 31.0 cSt 및 VI 135 를 갖는 상표명 Durasyn 166 으로 BP로부터 수득한, 시판되고 있는 또 다른 폴리-알파 올레핀의 측정 결과, PDSC 유도 시간은 26.4분이었다.

실시예 11

<103> 실시예 10 에서 합성된 올리고머 혼합물의 또 다른 분획 (Fraction E10-II) 은 주로 2량체를 함유하고, 실온에서 왁스이다. 측정 결과, PDSC 유도 시간은 48.4분이었다.

실시예 12

<105> 실시예 10 에서 합성된 올리고머 혼합물의 또 다른 분획 (Fraction E10-III) 은 16% 의 2량체, 55% 의 3량체, 13 % 의 4량체 및 16% 의 다량체 올리고머를 함유한다. 측정 결과, KV100 6.4 cSt, KV40 30.3 cSt 및 VI 169 및 PDSC 유도 시간 46.2분을 나타내었다.

실시예 13

<107> 절차는 본질적으로 실시예 10 과 동일하지만, 반응은 50 °C 에서 수행되었고, 8 ml 의 0.034 M 비스(이소프로필 시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드의 툴루엔 용액을 사용했다. 올리고머 수율은 88% 이었다. 올리고머는 약 35 % 의 2량체, 22% 의 3량체, 12% 의 4량체, 및 31 % 의 다량체 올리고머를 함유했다.

<108> 올리고머 혼합물을 수소화한 다음, 진공 증류로 분류했다. 2% 의 2량체, 40% 의 3량체, 22% 의 4량체 및 36% 의 다량체 올리고머를 함유하는 분획 (Fraction E13-I) 을 수집하고, 또한 특성을 부여했다. 이 분획의 측정 결과, KV100 9.2 cSt, KV40 50.3 cSt, VI 166 및 PDSC 유도 시간 34.7분을 나타내었다.

<109> 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 구현예 따라 제조된 PAO 는 하나 이상의 하기 특성을 갖는다: 1) 이성질 체화로 인한 3차 수소의 실질적인 부재; 2) 높은 산화 안정성; 3) 큰 생분해성; 및 4) 비용 유효성. 따라서, 본 발명의 구현예에 따른 제조된 윤활제는 비교적 저비용으로 제조될 수 있고, 높은 산화 안정성을 가지며, 환경적으로도 안전하다. 본 발명의 구현예로 제공되는 다른 특성 및 이점은 당업자에게 분명하다.

<110> 기재 오일 및 윤활 성분으로서 용도에 추가하여, 본 발명의 생성물은 또한 하기의 적용에 유용하다: 공기 케어, 피부 케어, 모발 케어, 화장품, 가사 용품, 세정제, 광택제, 직물 케어, 섬유 코팅 및 섬유 윤활제, 자동차 제품, 자동차 세정제 및 광택제, 연료 첨가제, 오일 첨가제, 양초, 제약, 혼탁제, 태양 보호제, 살충제, 결, 유압 유체, 변속기 유체, 중합체용 개질제, 생분해성 응용물 및 2행정 오일.

<111> 본 발명이 수많은 제한적인 구현예에 대해 기재되었더라도, 변화 및 변형이 존재한다. 각종 성분 및 사용 방법은 변형 있게 또는 변형 없이 본 발명의 구현예로 사용될 수 있다. 첨부되는 청구범위는 본 명세서에 기재된 바와 같이 본 발명의 범위 내의 그와 같은 변화 및 변형을 보호하기 위함이다.

도면의 간단한 설명

<15> 본 발명의 이해를 돋기 위해, 이제, 첨부된 도면을 참고로 한다. 도면은 단지 설명하기 위한 것이지, 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

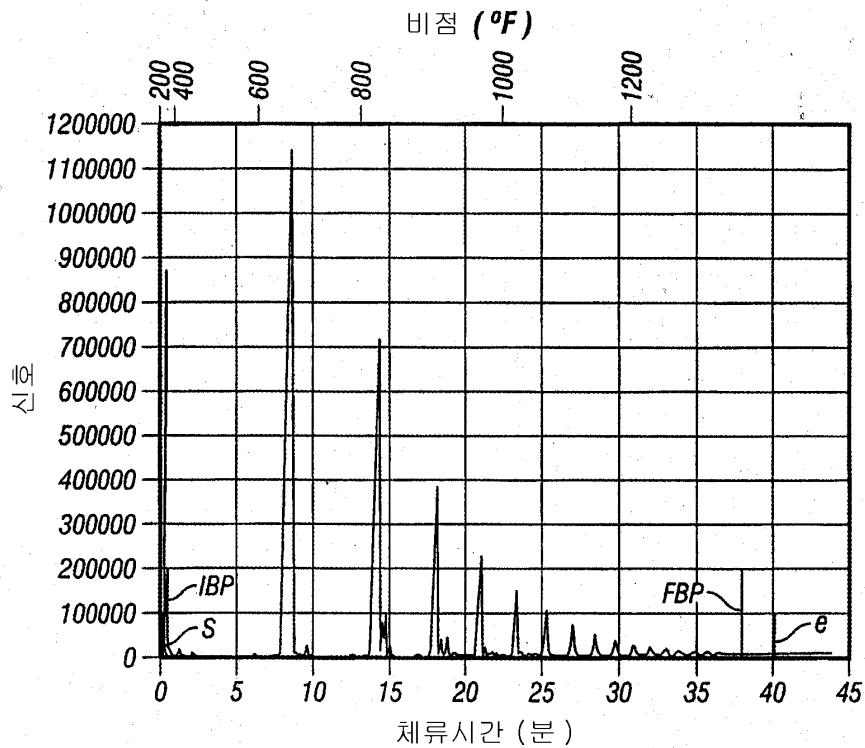
<16> 도1 은 실시예 8 에 기재된 반응 생성물의 고온 모의 종류 크로마토그램을 나타낸다.

<17> 도2 는 89 % 의 2량체, 7 % 의 3량체, 및 4 % 의 다량체 올리고머를 함유하는 실시예 8 에 기재된 분획 E8-1 의 고온 모의 종류 크로마토그램을 나타낸다.

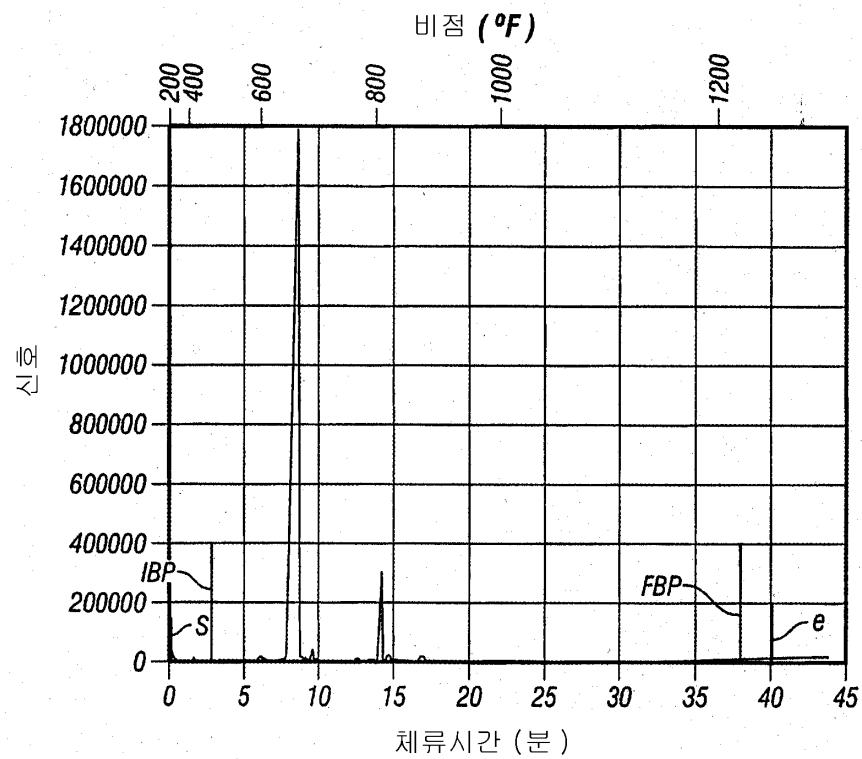
<18> 도3 은 시판되고 있는 폴리알파올레핀 (Durasyn 162) 의 고온 모의 종류 크로마토그램을 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

